



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 54 039 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 218/08
C 08 F 210/02
C 10 L 1/00

⑳ Aktenzeichen: 197 54 039.2
㉔ Anmeldetag: 5. 12. 97
㉔ Offenlegungstag: 24. 6. 99

DE 197 54 039 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉔ Erfinder:
Deckers, Andreas, Dr., 55234 Flomborn, DE;
Wenderoth, Bernd, Dr., 68623 Lampertheim, DE;
Wedel, Peter, 67549 Worms, DE; Weber, Wilhelm,
Dr., 67435 Neustadt, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-OS 15 20 227
DE 25 15 805
DD 2 43 936 A1
DD 1 61 028
DD 1 59 506
US 36 27 838
EP 7 590

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Ethylencopolymeren in segmentierten Rohrreaktoren und Verwendung der Copolymere als Fließverbesserer

⑤⑦ In einem Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, bei dem ein Gemisch aus Ethylen und Vinylacetat in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern in einem gekühlten Rohrreaktor bei einem Druck im Bereich von 1000 bis 3500 bar kontinuierlich polymerisiert wird, wird der Polymerisationsinitiator zu Beginn und an mehreren Stellen entlang des Rohrreaktors zudosiert, und Temperaturänderungen im Reaktionsgemisch entlang des Rohrreaktors zwischen dem ersten Temperaturmaximum und der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators liegen in einem Bereich von maximal 20°C.

DE 197 54 039 A 1

Die Erfindung betrifft Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung der Copolymere als Fließverbesserer, insbesondere in Erdölmitteldestillaten wie Dieselskraftstoffen und leichten Heizölen, sowie diese umfassende Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen.

Ethylen/Vinylacetat-Copolymere werden seit einiger Zeit als Fließverbesserer in Erdöl-Mitteldestillaten eingesetzt. Sie dienen dabei insbesondere zur Erniedrigung des "Cold Filter Plugging Point" (CFPP), der nach EN 116 bestimmt wird. Die Herstellung der Ethylen/Vinylacetat-Copolymere erfolgt in der Regel durch Polymerisation der Monomere im Hochdruckverfahren.

In der US 3.627.838 ist ein Verfahren zur Herstellung von Stockpunktverbesserern beschrieben. Hierzu werden Ethylen/Vinylacetat-Copolymere eingesetzt. Die Umsetzung von Ethylen und Vinylacetat erfolgt in einem Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 138 bis 171°C und einem Druck von 48 bis 137 bar.

In der DE-A 25 15 805 sind Ethylencopolymere, Verfahren zu deren Herstellung und diese enthaltende Destillatöle beschrieben. Die Umsetzung von Ethylen und Vinylacetat erfolgt in einem Autoklaven in Cyclohexan als Lösungsmittel. Die Temperatur bei der Umsetzung beträgt etwa 105°C und der Druck etwa 75 kp/cm².

In der EP-A-0 007 590 sind Mitteldestillate des Erdöls mit verbesserter Filtrierbarkeit beschrieben. Die Erdöldestillate enthalten beispielsweise Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, die ohne Lösungsmittel bei Drücken von 500 bis 2000 bar und Temperaturen von 100 bis 350°C aus den Monomeren hergestellt werden. Die Polymere werden zusammen mit Monomerem wie Vinylacetat als Fließverbesserer eingesetzt.

Bei der technischen Herstellung der Copolymere hat sich insbesondere die Verwendung gerührter Autoklaven durchgesetzt. Die Verwendung von nicht rückvermischten Rohrreaktoren führt in der Regel zu heterogeneren Produkten, da entlang des Rohrreaktors größere Temperatursprünge im Anschluß an die Initiatordosierungen mehrfach durchfahren werden. Die erhaltenen Copolymere weisen in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylen und Vinylacetat-Copolymeren, das zu Copolymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung führt, die vorteilhaft als Fließverbesserer in Erdöl-Mitteldestillaten eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, bei dem ein Gemisch aus Ethylen und Vinylacetat in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern in einem gekühlten Rohrreaktor bei einem Druck in einem Bereich von 1000 bis 3500 bar, vorzugsweise 1200 kontinuierlich polymerisiert wird, wobei der Polymerisationsinitiator zu Beginn und an mehreren Stellen entlang des Rohrreaktors zudosiert wird und Temperaturänderungen im Reaktionsgemisch entlang des Rohrreaktors zwischen dem ersten Temperaturmaximum und der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators in einem Bereich von maximal 20°C liegen.

Es wurde gefunden, daß Ethylen/Vinylacetat-Copolymere mit vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere engen Molekulargewichtsverteilungen, zugänglich sind, wenn im Rohrreaktor die Temperatur des Reaktionsgemisches in einem möglichst engen Bereich gehalten wird.

Die Reaktionsführung sollte somit möglichst homogen entlang des Rohrreaktors erfolgen. Üblicherweise wird ein Monomerengemisch aus Ethylen und Vinylacetat vor dem Rohrreaktor mit einem Polymerisationsinitiator und gegebenenfalls einem Molekulargewichtsregler versetzt und im Rohrreaktor polymerisiert. Dabei steigt beim Reaktionsbeginn die Temperatur zunächst an, um sodann aufgrund der Kühlung des Rohrreaktors abzufallen. In der Regel wird an mehreren Stellen entlang des Rohrreaktors weiterer Polymerisationsinitiator zugeführt, um zu möglichst hohen Umsätzen im Rohrreaktor zu gelangen. Nach jeder Zudosierung des Polymerisationsinitiators steigt die Temperatur zunächst wieder an, um sodann durch die Kühlung abzufallen. Es wurde gefunden, daß durch eine schnelle Folge von Initiatordosierungen mit anschließenden kurzen Abkühlzonen entlang des Rohrreaktors eine homogene Reaktionsführung, d. h. geringe Temperaturdifferenzen möglich sind, wodurch ein Copolymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung erhalten wird.

Vorzugsweise werden die jeweilige Menge des Polymerisationsinitiators und die Stellen der Zudosierung des Initiators entlang des Rohrreaktors bei gegebener Kühlung so gewählt, daß zwischen dem ersten Temperaturmaximum und der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators die mittlere Maximaltemperatur im Reaktionsgemisch maximal 15°C, besonders bevorzugt maximal 10°C oberhalb der mittleren Minimaltemperatur liegt.

Vor dem ersten Aufheizen weist das Reaktionsgemisch eine niedrige Temperatur auf, die beim Vermischen der Monomere vorliegt. Nach der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, um das Produkt aus dem Reaktor austragen zu können. Somit wird erfindungsgemäß zwischen dem ersten Aufheizen, d. h. dem ersten Erreichen der Maximaltemperatur, und dem endgültigen Abkühlen des Reaktionsgemisches das Temperaturniveau im Reaktionsgemisch möglichst konstant gelassen.

Vorzugsweise liegt die mittlere Maximaltemperatur des Reaktionsgemisches im Bereich von 230 bis 250°C, besonders bevorzugt 235 bis 245°C. Insbesondere beträgt die mittlere Maximaltemperatur etwa 240°C. Die mittlere Minimaltemperatur beträgt vorzugsweise etwa 230°C.

Besonders bevorzugt steigt die Innentemperatur im Rohrreaktor nach der Initiierung zu Beginn des Reaktors auf eine Temperatur von etwa 240 +/- 5°C. Sodann kühlt sich das Reaktionsgemisch durch die Abkühlung des Rohrreaktors (vorzugsweise mittels Wasserkühlung) auf eine Temperatur von etwa 230°C +/- 5°C ab. Darauf folgt eine erneute Initiierung in einer solchen Menge, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 240°C +/- 5°C steigt. Je nach Reaktorlänge wiederholt man diesen Vorgang mehrfach, um zu einem hohen Umsatz zu gelangen.

Je nach gewünschtem Umsatz kann die Zahl der Stellen entlang des Rohrreaktors, an denen Polymerisationsinitiator zudosiert wird, variiert werden. Vorzugsweise wird entlang des Rohrreaktors an 2 bis 6, besonders bevorzugt an 3 bis 5 Stellen Polymerisationsinitiator zudosiert.

Der Druck im Rohrreaktor beträgt 1000 bis 3500 bar, vorzugsweise 1200 bis 2500 bar.

Das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Rohrreaktors liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 bis 50 000, be-

sonders bevorzugt 15 000 bis 30 000.

Der Anteil an Vinylacetat im Reaktionsgemisch beträgt vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%. Dabei wird der Rest des Reaktionsgemisches von Ethylen gebildet. Das Copolymer ist somit vorzugsweise –
abgesehen von Resten eines Radikalbildners oder Molekulargewichtsreglers – aus Ethylen und Vinylacetat aufgebaut.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren können beliebige Radikalbildner eingesetzt werden. Es können radikalisch
zerfallende, vorzugsweise organische Peroxide, Luft oder Sauerstoff eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Radikalbildner sind organische Peroxide, wie Perester, Perketale und Percarbonate. Insbesondere
werden tert.-Butylperpivalate und/oder tert.-Butylperisononanoat eingesetzt. Letztere können in einem molaren Verhältnis
von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere etwa 1 : 1 eingesetzt werden.

Die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators beträgt vorzugsweise 10 bis 1000 mol-ppm, be-
sonders bevorzugt 20 bis 100 mol-ppm.

Als Molekulargewichtsregler können beliebige geeignete Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, wie aliphatische
und olefinische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Aldehyde u.s.w. Besonders bevorzugt werden aliphatische Alde-
hyde, insbesondere Propionaldehyd eingesetzt. Der Molekulargewichtsregler wird vorzugsweise dem Reaktionsgemisch
vor dem Rohrreaktor zudosiert. Er kann auch zusammen mit dem Polymerisationsinitiator an den unterschiedlichen Stel-
len entlang des Rohrreaktors zudosiert werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere weisen vorzugsweise ein Verhältnis Q von Ge-
wichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) zu Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von 2,0 bis 2,5 auf. Nach be-
kannten Verfahren hergestellte Copolymere weisen in der Regel einen Q-Wert von mehr als 2,6 auf. Die Schmelzvisko-
sität der erfindungsgemäßen Copolymere beträgt vorzugsweise 40 bis 95 cst, besonders bevorzugt 60 bis 80 cst. Die
Schmelzviskosität wird damit mittels Rotationsviskosimeter nach DIN 53019 bei 120°C bestimmt. Die Q-Werte werden
mittels Gelpermationschromatographie bestimmt.

Bei den bekannten Copolymeren beträgt die Schmelzviskosität mehr als 100 cst bei 120°C. Bislang bekannte Produkte
mit geringeren Schmelzviskositäten sind entweder schlechter löslich oder weniger wirksam.

Die Reaktionszeit in dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt vorzugsweise 60 bis 240 s, besonders bevorzugt 60
bis 90 s.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind sehr wirksame Fließverbesserer für Erdöldestillate, insbesondere Erdöl-
Mitteldestillate, vorzugsweise Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen. Sie bewirken dabei insbesondere eine deutliche
Verminderung des "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach EN 116. Zudem liegen die Trübungspunkte bezie-
hungsweise Temperaturen, bei denen eine Trübung eines additivierten Brenn- oder Treibstoffs einsetzt, bei wesentlich
niedrigeren Temperaturen als bei nicht additivierten Brenn- und Treibstoffen.

In Fig. 1 sind vergleichende Trübungsmessungen für erfindungsgemäße Polymere und Vergleichspolymere darge-
stellt. Dabei ist die Trübung in Trübungseinheiten TE/F gegen die Temperatur T (in °C) aufgetragen.

Die Erfindung betrifft auch eine Brenn- und Treibstoffzusammensetzung, die eine Hauptmenge eines Brenn- und
Treibstoffs und eine zur Verbesserung der Fließeigenschaften wirksame Menge eines wie vorstehend beschriebenen Co-
polymers umfaßt. Vorzugsweise beträgt dabei der Anteil des Copolymers 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001
bis 0,2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Brenn- und Treibstoffzusammensetzung. Als Brenn-
und Treibstoffzusammensetzungen kommen insbesondere Mitteldestillate wie Dieselkraftstoffe und leichte Heizöle in
Betracht. Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Herstellung der Ethylen/Vinylacetat-Copolymere

Die Copolymerisation von Ethylen und Vinylacetat wurde in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit einer
Länge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt. Dabei betrug der Reaktionsdruck konstant
1500 bar. Beispiel EVA1 betrug der Anteil an Vinylacetat 23 Gew.-%, in EVA2 26 Gew.-%, in EVA3 30 Gew.-%, in
EVA4 33 Gew.-% und im Vergleichsbeispiel V1 30 Gew.-%. Die restliche Menge entfiel auf Ethylen. Als Radikalbildner
wurde ein Gemisch aus tert.-Butylperpivalat (TBPP) und tert.-Butylperisononanoat (TBPIN) im Molverhältnis 1 : 1, ge-
löst in Isododecan, verwendet. Die Menge an Initiator betrug . . . mol-ppm. Der Initiator wurde dabei zu gleichen Anteilen
vor dem Reaktor und an drei Stellen im Verlauf des Rohrreaktors zudosiert. Als Molekulargewichtsregler wurde Propi-
onaldehyd verwendet, der dem ursprünglichen Reaktionsgemisch in einer Menge von 0,8% zudosiert wurde.

Die Temperatur im Rohrreaktor wurde mittels eines verschiebbaren Thermometers gemessen. In der nachstehenden
Tabelle 1 sind für die 5 untersuchten Produkte die Starttemperatur vor dem Rohrreaktor und die im Verlauf des Rohrre-
aktors gemessenen Maximal- und Minimaltemperaturen angegeben. Bei den Produkten EVA1 bis EVA4 erfolgte die zu-
sätzliche Initiatorodosierung an drei gleichbleibenden Stellen im Rohrreaktor. Für das Vergleichsbeispiel V1 wurde nur an
2 weiteren Stellen im Reaktor zusätzlich initiiert, da die Reaktorlänge benötigt wurde, um in den verlängerten Abkühl-
zonen eine hinreichende Erniedrigung der Temperatur zu erreichen. Zusätzlich sind in Tabelle 1 der Anteil an Vinylacetat
(Vac), die Viskosität (Visk) des Produkts in cst und der Q-Wert angegeben.

Tabelle 1

Nr. Produkt	Start	Tmax 1	Tmin 2	Tmax 2	Tmin 2	Tmax 3	Tmin 3	Tmax 4	Vac [%]	Visk [cst] bei 120°C	Q-Wert
EVA1	175	240	234	243	227	239	227	237	23	70	2,1
EVA2	175	239	231	243	229	242	230	239	26	70	2,1
EVA3	175	239	232	241	232	239	231	239	30	70	2,2
EVA4	175	242	229	242	231	240	233	243	33	70	2,1
V1	175	245	205	244	206	245	-	-	30	300	3,1

Bei dem Vergleichsversuch wurde nur dreimal initiiert, da man die Reaktorlänge für die längeren Abkühlzonen benötigte.

Die Aufarbeitung des Produktgemisches erfolgte durch Entspannung auf Normaldruck. Eine weiterführende Aufarbeitung erfolgte nicht.

Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen

Die erfindungsgemäßen Copolymere wurden in einer Reihe von Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen geprüft.

die Erdöl-Mitteldestillate handelsüblicher europäischer Raffineriequalität waren. Sie wiesen die in der nachstehenden Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften auf:

Tabelle 2

	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD6
Cloud Point, CP (°C) nach ISO 3015	-3	-6	-1	-4	-1	+3
CFPP (°C) nach EN 116	-4	-11	-4	-5	-5	-2
nach ASTM D 4052	833	829	834	830	834	847
Dichte bei 15°C						
Schwefelgehalt (ppm) nach EN 24260	2800	400	300	410	3000	1300
Destillation nach ISO 3405; Siedeanfang (°C)	163	170	159	166	166	164
10% Siedepunkt (°C)	198	197	203	188	190	209
20% Siedepunkt (°C)	206	210	224	204	205	229
50% Siedepunkt (°C)	259	251	274	262	259	279
70% Siedepunkt (°C)	298	281	301	302	297	315
90% Siedepunkt (°C)	344	322	338	347	345	356
95% Siedepunkt (°C)	365	341	353	368	367	372
Siedeende (°C)	378	357	364	355	374	383

Der 10%-Siedepunkt ist die Temperatur, bei der 10 Vol-% des Ausgangsgemisches abdestilliert sind. Für die weiteren Angaben gilt Entsprechendes.

Die vorstehenden Erdöl-Destillate wurden mit den vorstehend erhaltenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren EVA1 bis EVA4 versetzt, die in 50%iger Lösung im Lösungsmittel Solvent Naphtha schwer vorlagen. Zu Vergleichszwecken wurde das gemäß Vergleichsbeispiel V1 erhaltene Ethylen/Vinylacetat-Copolymer eingesetzt, das einem handelsüblichen Copolymer gemäß EP-A-0 007 590 entsprach und ebenfalls 50%ig in Solvent Naphtha schwer vorlag.

Die Mitteldestillate wurden mit den Copolymeren bei einer Temperatur von 40°C unter Rühren vermischt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Menge des eingesetzten Additives ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben. Zudem ist der jeweils nach EN 116 bestimmte "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) angegeben. Ergebnisse für weitere Mitteldestillate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

Bestimmung des CFPP [°C] nach EN 116 in MDI (CP: -3°C, CFPP: -4°C)

	Dosierung [PPM]		
MDF	75	100	150
EVA1	-9	-11	-14
EVA2	-13	-17	-21
EVA3	-8	-8	-17
EVA4	-7	-8	-10
V1 (Vergleich)	-7	-7	-9

Tabelle 4

Bestimmung des CFPF [°C] nach EN 116

MDFI Dosierung:	MD2 200 PPM	MD3 150 PPM	MD4 500 PPM	MD5 75 PPM	MD6 75 PPM
EVA1		-7		-10	-6
EVA2		-10	-17	-16	-9
EVA3	-27	-11	-18	-8	-6
EVA4		-11	-18	-8	-2
V1 (Vergleich)	-23	-6	-15	-5	0

Aus den Ergebnissen aus den Tabellen 3 und 4 geht hervor, daß die mit den erfindungsgemäßen Copolymeren additierten Mitteldestillate ein besseres CFPF-Ansprechverhalten zeigen als die mit dem Vergleichsadditiv versetzten Mitteldestillate.

Trübungsmessungen

Trübungsmessungen wurden unter Verwendung eines Labor-Trübungs-Photometers vom Typ LTP 5 der Dr. Lange GmbH/Düsseldorf durchgeführt. Das Gerät mißt die Trübung nach dem 90°-Streulicht-Zweistrahilverfahren. Das von der Flüssigkeit diffus nach allen Seiten abgelenkte Streulicht wird unter einem Winkel von 90° gemessen. Die Trübungsmessung nach dem Streulicht-Verfahren ist unmittelbar linear zur Teilchenkonzentration und wird in Trübungseinheiten TE/F angezeigt.

Für die durchzuführenden Messungen wurde anstelle der ursprünglich vorhandenen Küvette eine temperierbare Meßzelle verwendet, bei der der Küvetteninhalt mit Hilfe eines darin angebrachten PT 100-Temperaturfühlers und externem Führungsregler FR 400, Programmegeber PD 420 sowie Thermostat UNISTAT der Huber GmbH/Offenburg programmiert mit einer Abkühlrate von 0,5°C/min abgekühlt werden kann.

Von den zu untersuchenden Proben wurden bei einer Temperatur von 50°C jeweils eine 1%ige Lösung in Xylol hergestellt. 15 ml dieser Lösung wurden bei 50°C in die temperierbare Küvette eingefüllt und auf 30°C abgekühlt. Anschließend wurde der Küvetteninhalt mit einer Abkühlrate von 0,5°C/min abgekühlt, und die Trübungseinheiten wurden in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer EVA 3 und das Vergleichscopolymer V1, die beide einen Vinylacetat-Gehalt von 30 Gew.-% aufweisen, wurden vergleichend untersucht.

Die Ergebnisse sind in **Fig. 1** aufgeführt. Wie **Fig. 1** zu entnehmen ist, zeigt EVA3 ein gegenüber V1 der deutlich verbessertes Trübungsverhalten:

Während bei V1 der Trübungspunkt bei 0°C liegt, konnte dieser mit EVA3 auf -5°C abgesenkt werden, was in einem verbesserten Lösungsverhalten der erfindungsgemäßen Produkte resultiert.

Überraschenderweise wurde trotz der Absenkung des Trübungspunktes und der dadurch verringerten Zahl von auftretenden Kristallkeimen das oben bereits beschriebene deutlich verbesserte CFPF-Ansprechverhalten der erfindungsgemäßen Copolymere gefunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, bei dem ein Gemisch aus Ethylen und Vinylacetat in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern in einem gekühlten Rohrreaktor bei einem Druck im Bereich von 1000 bis 3500 bar kontinuierlich polymerisiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polymerisationsinitiator zu Beginn und an mehreren Stellen entlang des Rohrreaktors zudosiert wird und Temperaturänderungen im Reaktionsgemisch entlang des Rohrreaktors zwischen dem ersten Temperaturmaximum und der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators in einem Bereich von maximal 20°C liegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Menge des Polymerisationsinitiators und die Stellen der Zudosierung entlang des Rohrreaktors bei gegebener Kühlung so gewählt werden, daß zwischen dem ersten Aufheizen und der letzten Zudosierung des Polymerisationsinitiators die mittlere Maximaltemperatur im Reaktionsgemisch maximal 15°C oberhalb der mittleren Minimaltemperatur liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Maximaltemperatur im Bereich von 230 bis 250°C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Maximaltemperatur etwa 240°C und die mittlere Minimaltemperatur etwa 230°C beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Rohrreaktors an 2 bis 6 Stellen Polymerisationsinitiator zudosiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Länge zu Innendurchmesser des Rohrreaktors im Bereich von 10 000 bis 50 000 liegt.
7. Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Copolymer nach Anspruch 7 mit einem Q-Wert im Bereich von 2,0 bis 2,5 und einer Schmelzviskosität im Be-

DE 197 54 039 A 1

reich von 40 bis 95 est.

9. Verwendung von Copolymeren nach Anspruch 7 oder 8 als Fließverbesserer in Erdölmitteldestillaten.

10. Brenn- und Treibstoffzusammensetzung, umfassend eine Hauptmenge eines Brenn- und Treibstoffs und eine zur Verbesserung der Fließeigenschaften wirksame Menge eines Copolymers nach Anspruch 7 oder 8.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

